

苯二胺对聚苯胺电化合成及其降解的影响*

孙莉 张汉昌** 姜春明 白如科

(中国科学技术大学化学与材料科学学院 合肥 230026)

摘要 运用循环伏安法和紫外-可见吸收光谱分别研究了邻、间、对3种苯二胺单体对苯胺聚合及其生成膜降解过程的影响.结果表明,对苯二胺在催化苯胺聚合的同时加速了膜的降解,而邻、间苯二胺对聚合与膜的降解均起抑制作用.这可能是由于3种苯二胺结构的不同影响了聚合机理,并在一定程度上改变了膜的化学物理性质所致.扫描电镜显示,苯二胺的加入对聚合膜的形态结构也有明显影响,与纯聚苯胺膜相比,共聚膜变得更加致密、光滑.

关键词 聚苯胺, 苯二胺, 电化合成, 降解

聚苯胺(PAn)作为一种性能优良并具有广泛应用前景的导电聚合物已得到了较为深入的研究.但PAn在酸性溶液和较高的阳极电位下会发生降解,这又在一定程度上限制了它的应用范围,因此改进PAn的物理化学性质,进一步提高其稳定性仍是目前人们感兴趣的研究领域之一.近年来已有许多文献报道,对聚苯胺进行掺杂、共聚等来改善其结构和性能.关于苯胺与苯二胺共聚的研究也不少,Tang和Yang等^[1,2]制备了对苯二胺(*p*PDA)与苯胺的共聚物,发现*p*PDA对苯胺的聚合起催化效应,而且合适的浓度可以提高共聚物的聚合度和电导率.Malinauskas等^[3]研究了邻苯二胺(*o*PDA)与苯胺的共聚,结果*o*PDA抑制苯胺的聚合.Si^[4]和Mazeikiene等^[5]则研究了它们的异构体间苯二胺(*m*PDA),讨论了浓度对共聚物结构和性质的影响,发现只有当*m*PDA浓度较低时共聚才会发生,而且共聚物中本征态形成的电位范围比苯胺的要窄,浓度高时则对苯胺的聚合起抑制效应.Prokes等^[6]用化学法分别制备了*p*PDA、*o*PDA、*m*PDA和苯胺的共聚物,并对它们的电导率进行了比较.以上文献中还讨论了聚合物的记忆效应.本文采用电化学法和紫外吸收光谱法研究了3种苯二胺单体与苯胺的共聚过程,重点讨论了共聚对聚合膜降解速度的影响.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LK98BII微机电化学分析系统(天津市兰力科化学电子高技术有限公司);Pt片(0.2 cm²)电

极,Pt丝电极,饱和甘汞电极(SCE)(江苏电分析仪器厂),本文所用的电位值均相对于SCE;UV-2401PC紫外可见分光光度计(日本岛津公司);X-650扫描电镜(SEM)(日本);每次实验前,Pt片电极都分别在稀硝酸和丙酮中超声清洗5 min,再用二次蒸馏水冲洗干净在空气中晾干后使用.

苯胺、*m*PDA为分析纯;*p*PDA为化学纯(中国医药上海化学试剂公司);*o*PDA为化学纯(中国五联化工厂);硫酸为分析纯(中国铜化集团曙光化工厂).所有试剂均是直接使用没有进一步处理.

1.2 实验内容

配制0.1 mol/L苯胺溶液和3种含2 mmol/L苯二胺的0.1 mol/L苯胺溶液(支持电解质均为1 mol/L H₂SO₄溶液),以Pt片电极为工作电极,Pt丝为对电极,SCE为参比电极,于-0.2到1.0 V、扫描速度50 mV/s,循环扫描制备PAn膜,并同时记录循环伏安曲线,然后保持电位扫描范围、扫描速度不变,记录每种PAn膜在1 mol/L H₂SO₄空白溶液中的循环伏安曲线,观察伏安图形的变化.测定每种PAn膜降解后空白溶液的紫外吸收光谱(1 mol/L H₂SO₄溶液为参比),用扫描电镜观察PAn膜的表面形貌.实验均在室温条件下进行.

2 结果与讨论

2.1 苯二胺对苯胺聚合的影响

图1是苯胺聚合的循环伏安图,当加入少量的苯二胺时,得到的电流-电势曲线与此类似,但峰电流和峰电势有所变化,变化的趋势和大小与

* 2004-01-05 收稿,2004-03-08 修稿; ** 通讯联系人

它们的结构有关.图 2 反映了浓度相同(均为 2 mmol/L)结构不同的苯二胺对苯胺聚合过程的影响(以 I 峰峰电流 I_1 随聚合时间的增加表示),a 为纯苯胺聚合时的 I_1-t 曲线,由于苯胺的聚合是一个自催化过程,开始聚合很慢,电流变化不明显,约在 5 min 后 I_1 值才随着时间的增加逐渐增大.而 b 在一开始峰电流增加就较快,增大的趋势也大于 a,显示了明显的催化作用.c 和 d 在开始阶段基本没有变化,直到 8 min 后电流才有所上升,但比 a 小的多,说明对聚合反应产生了抑制,抑制的程度是 $d > c$.

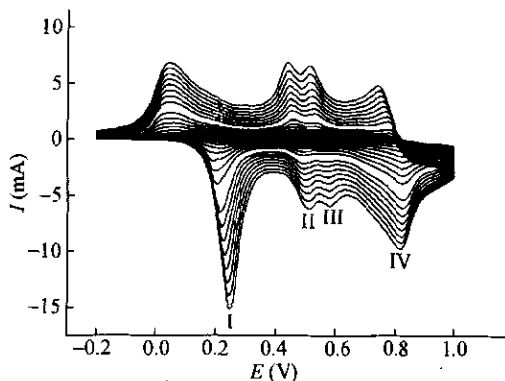


Fig. 1 Cyclic voltammograms of 0.1 mol/L aniline + 1 mol/L H_2SO_4 between -0.2 and 1.0 V at a scan rate of 50 mV/s

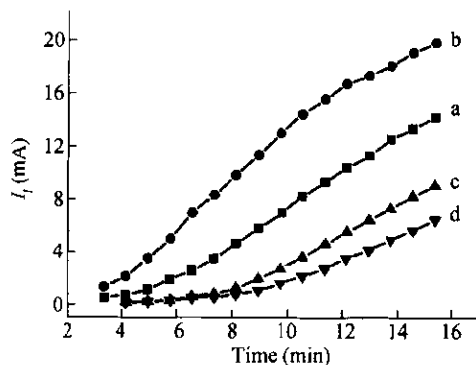


Fig. 2 Dependence of I_1 on time during the polymerization of 0.1 mol/L aniline solution containing 2 mmol/L (a) 0; (b) PPDA; (c) OPDA; (d) MPDA

引起上述现象的原因是,合适的 p PDA 易形成 PAn 链,扩大了链上共轭体系,对苯胺的聚合起催化效应^[1]. m PDA 芳环的邻位有氨基存在,与苯胺形成的共聚物结构中有许多侧链, o PDA 自身比苯胺更容易聚合,即便它们加入的量很少,对苯胺的聚合也起抑制作用^[3,5].

2.2 苯二胺对聚苯胺膜降解的影响

图 3 是 PAn 膜在 1 mol/L H_2SO_4 空白溶液中

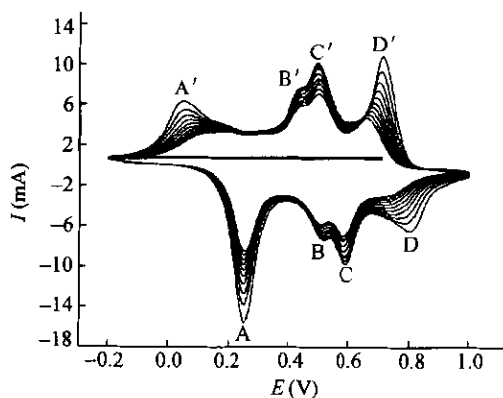
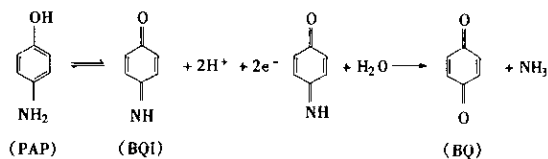


Fig. 3 Cyclic voltammograms of the PAn film in 1 mol/L H_2SO_4 . The film is prepared as indicated in Fig. 1.

的循环伏安曲线,可见随着循环次数的增加,两侧峰的峰电流逐渐下降,而中间峰的峰电流先增大后减小,体现了 PAn 膜的降解过程.如图显示的 4 对氧化还原峰中,中间两对峰 B/B' 和峰 C/C' 通常被认为是由 PAn 膜的降解产物(苯醌(BQ)/HQ 和 PAP/BQI) 之间的相互转变引起的^[7,8],它们之间的关系具体可表示为:



由于 PAn 膜降解的最终产物是 BQ^[9-11],所以本文根据 PAn 膜降解后空白溶液中所含 BQ 的多少来衡量其降解程度.按图 2 相同实验条件制备了相同量的 4 种 PAn 膜(制膜时通过的电量相同),并把它们分别放在 1 mol/L 的 H_2SO_4 空白溶液中循环 30 次使其降解,并同时利用膜循环降解时产物的生成速度(以 C 峰峰电流的增加来表示,见图 4)及降解液的吸光度(如图 5)来表示.由图 4 可知,加入 p PDA 制备的膜产生的峰电流最大(曲线 b),且随循环次数的增加也最快,而含 m PDA 的膜产生的峰电流最小(曲线 d),增加也最慢,4 种 PAn 膜所产生的降解产物 C 的速度分别为 $b > a > c > d$,很明显该关系也反映了膜降解的快慢.为了进一步证实以上观点,测降解后溶液的紫外吸收如图 5.可以看出在 230 ~ 270 nm 范围内 BQ 有很强的吸收,吸光度的大小依次为 $b > a > c > d$,该顺序也反映了降解液中 BQ 含量依此减小,可见降解液的吸光度与图 4 相对应.以上事实说明, p PDA 的加入使 PAn 膜的降解速度加快,而 o PDA 和 m PDA 则抑制了 PAn 膜的降解.

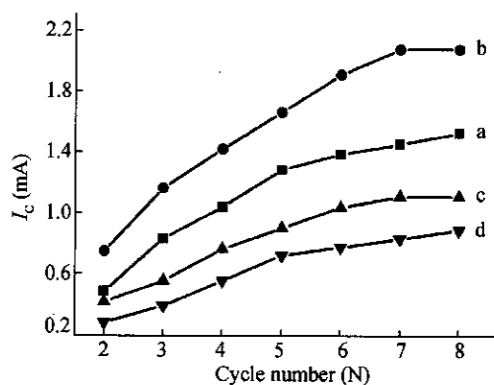


Fig. 4 Relationships between I_c and N during the degradation of four PAN films

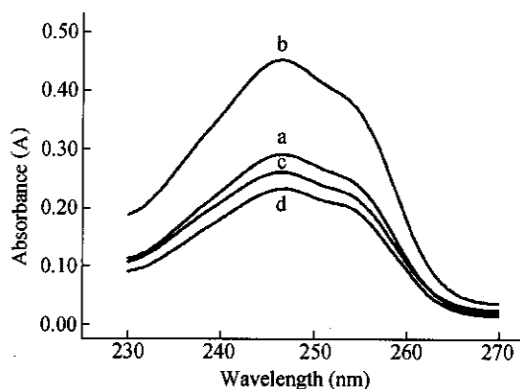


Fig. 5 UV-Vis spectra of the degradation solution
The films are prepared as indicated in Fig. 2.

影响降解速度的因素与膜的化学组成、物理

构型及膜电导等因素有关,当苯二胺的含量很低时(摩尔比约小于7%),共聚后膜的电导基本不变^[6],因此本文在0.1 mol/L苯胺中加入2 mmol/L的苯二胺不足以引起共聚物电导的变化,即电导对降解速度的影响可以忽略.从上述聚合过程可知,不同结构的苯二胺对聚合速度影响很大,与纯苯胺聚合相比,加入 *p*PDA 使聚合速度加快,但同时加速了降解,*o*PDA 和 *m*PDA 对聚合及降解都有抑制作用,说明聚合与降解有一定的内在联系.一般而言,聚合速度快,容易形成较为疏松的膜,有利于加快降解速度,但从膜的电镜照片看(图6),加入 *p*PDA 生成的膜(图b)除表面的颗粒状物质比纯苯胺生成的膜有所减少外,总体上要平滑、致密.在这种情况下,降解速度加快的原因可能主要与聚合条件有关,如加入的 *p*PDA 的量不太适当,在催化反应速度的同时,形成较多的低分子链物质,使膜的降解加快.聚合速度慢有利于形成均匀、有序的膜,加入 *o*PDA 和 *m*PDA 形成的共聚膜显然更加致密光滑(如图c、d),颗粒状物质也更少,在这两种膜中由于加入的苯二胺的两个胺基不对称会使聚合物分子产生支链,这种紧密结构会阻止溶液中的组分进入聚合物内部,可能更有利于提高膜的电化学稳定性而使降解速度减慢.另外,膜本身电活性质点的多少也是影响苯胺聚合速度与聚苯胺降解速度的一个方面.

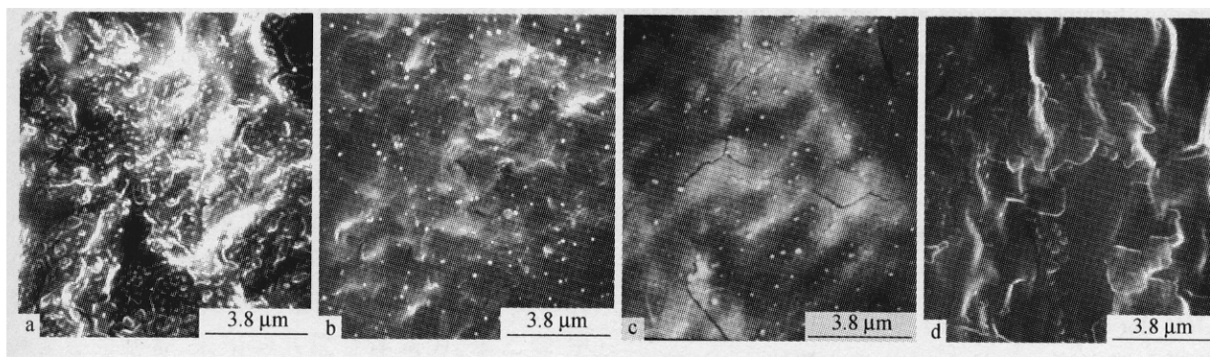


Fig. 6 SEM images of four PAN films
The polymerization condition as indicated in Fig. 2 ($\times 8000$)

综上所述,研究了邻、间、对3种苯二胺单体与苯胺共聚时,对苯胺聚合速度以及PAN膜降解的影响.结果表明,*p*PDA加快了苯胺的聚合和PAN的降解,而*o*PDA和*m*PDA则起抑制作用,同时少量苯二胺的加入也明显改变了聚合物的物理

结构,使PAN膜表面更加光滑致密.*o*PDA和*m*PDA抑制PAN的降解具有一定的实际意义,如可通过加入少量的*o*PDA或*m*PDA来增加PAN的抗氧化性,以使其更适合二次电池、传感器等领域的应用.

REFERENCES

- 1 Tang H Q, Kitani A, Maitani S, Maitani H. *Electrochimica Acta*, 1995, 40: 849 ~ 857
- 2 Yang C H, Wen T C. *J Appl Electrochem*, 1994, 24: 166 ~ 178
- 3 Malinauskas A, Bron M, Holze R. *Synthetic Metals*, 1998, 92: 127 ~ 137
- 4 Si S H, Xu Y J, Nie L H, Yao S Z. *Electrochim Acta*, 1995, 40: 2715 ~ 2721
- 5 Mazeikiene R, Malinauskas A. *Synthetic Metals*, 1998, 92: 259 ~ 263
- 6 Prokes J, Stejskal J, Krivka I, Tobolkova E. *Synthetic Metals*, 1999, 102: 1205 ~ 1206
- 7 Stilwell D E, Park S M. *J Electrochem Soc*, 1988, 135(9): 2254 ~ 2261
- 8 Wang Z H, Li Y X, Wu Y R, Tang Y H. *J Electroanal Chem*, 1999, 464: 181 ~ 186
- 9 Hand R L, Nelson R F. *Journal of the American Chemical Society*, 1974, 96: 850 ~ 858
- 10 Kobayashi T, Yoneyama H, Tamura H. *J Electroanal Chem*, 1984, 177: 293 ~ 297
- 11 Stilwell D E, Park S M. *J Electrochem Soc*, 1988, 135: 2497 ~ 2502

EFFECT OF PHENYLENEDIAMINE ON THE ELECTROPOLYMERIZATION OF POLYANILINE AND ITS DEGRADATION

SUN Li, ZHANG Hanchang, JIANG Chunming, BAI Ruke

(School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract UV-Vis absorption spectrum and cyclic voltammetry were adopted to study the influence of *o*, *m*, *p*-phenylenediamine monomers on the polymerization rate of aniline and the degradation process of PAN films, respectively. The results showed *p*PDA accelerated the polymerization of aniline and the degradation of PAN films, while *o*PDA and *m*PDA both restrained the polymerization and the degradation. A possible reason for this phenomenon was that the different structures of phenylenediamine affected the polymerization mechanism and changed the chemical physics properties of PAN films to a certain extent. SEM images displayed that the films became more compact and smoother compared with pure PAN films, which indicated the addition of phenylenediamine monomers also had an apparent influence on the morphology of PAN films.

Key words PAN, Phenylenediamine, Electropolymerization, Degradation